

*See English Equivalent US 6,306,957***THERMOCONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP2000256558  
**Publication date:** 2000-09-19  
**Inventor:** NAKANO AKIO; TAKEI HIROSHI; HASHIMOTO TAKESHI; SAKURAI SUKETAKA  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- international: C08L83/04; C08K3/00; C08L83/06  
- european:  
**Application number:** JP19990064173 19990311  
**Priority number(s):** JP19990064173 19990311

Also published as:

US6306957 (B1)

Report a data error here

**Abstract of JP2000256558**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition suppressed in viscosity rise and plasticity rise even if compounded with a large quantity of the thermoconductive filler, excellent in molding processability and having high thermal conductivity. **SOLUTION:** This composition comprises (A) 2-69.9 vol.% of an organopolysiloxane of the average compositional formula  $R_1aSiO(4-a)/2$  ( $R_1$  is a univalent hydrocarbon group;  $a$  is a positive number of 1.90-2.05), (B) 0.1-50 vol.% of a hydrolyzable group-contg. methylpolysiloxane of formula II ( $R_2$  is a 1-4C univalent hydrocarbon group;  $R_3$  is a 1-4C alkoxy group or acyloxy group;  $A$  is methyl group or a group of  $ZSiR_2bR_33-b$ ;  $Z$  is an oxygen atom or 2-10C bivalent hydrocarbon group;  $b$  is 0, 1 or 2;  $m$  is 3-100;  $n$  is 0-50;  $5 \leq (m+n) \leq 100$ ; when  $n$  is 0, at least one of  $A$ s is  $Z-SiR_2bR_33-b$ ), (C) 3090 vol.%, and (D) such an amount of a curing agent as to be necessary for curing the composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256558

(P2000-256558A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 83/06

C 0 8 L 83/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-64173

(22)出願日

平成11年3月11日(1999.3.11)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 中野 昭生

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 武井 博

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物及びその製造方法

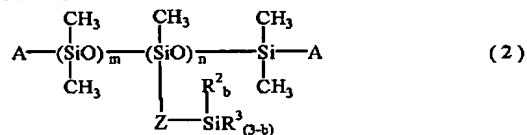
(57)【要約】

【解決手段】 (A) 平均組成式  $R^1_x Si O_{(4-x)/2}$

( $R^1$ は1価炭化水素基、 $a$ は1.90~2.05の正数)のオルガノポリシロキサン2~69.9体積%

(B) 式(2)の加水分解性基含有メチルポリシロキサン0.1~50体積%

【化1】



( $R^2$ は炭素原子数1~4の1価炭化水素基、 $R^3$ は炭素原子数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 $A$ はメチル基又は $-Z-SiR^2_a R^3_{(3-a)}$ で示される基、 $Z$ は酸素原子又は炭素原子数2~10の2価炭化水素基、 $b$ は0.1又は2、 $m$ は3~100、 $n$ は0~50、 $5 \leq m+n \leq 100$ 、 $n=0$ のとき $A$ の少なくとも一方が $-Z-SiR^2_a R^3_{(3-a)}$ である。)

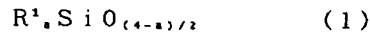
(C) 熱伝導性充填剤30~90体積%

(D) 硬化剤硬化に必要な量を含有してなることを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物。

【効果】 本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物は、熱伝導性充填剤を大量配合しても粘度上昇や可塑性上昇が抑えられ、成形加工性に優れ、かつ高熱伝導性を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1)



(式中、 $R^1$ は同一又は異種の非置換もしくは置換の1価炭化水素基、 $a$ は1.90～2.05の正数である。)

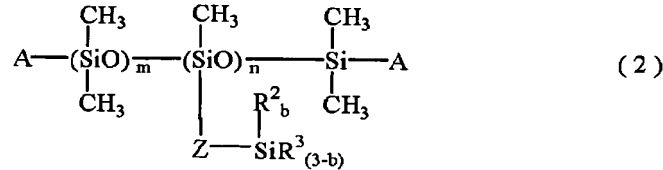
で表されるオルガノポリシロキサン

2～69.9体積%

(B) 下記一般式(2)で表される加水分解性基含有メチルポリシロキサン

0.1～50体積%

## 【化1】



(式中、 $R^2$ は炭素原子数1～4の1価炭化水素基、 $R^3$ は炭素原子数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 $A$ はメチル基又は $-Z-SiR^2_b R^3_{3-b}$ で示される基、 $Z$ は酸素原子又は炭素原子数2～10の2価炭化水素基である。また、 $b$ は0, 1又は2、 $m$ は3～100の整数、 $n$ は0～50の整数で、かつ $5 \leq m+n \leq 100$ であり、 $n=0$ のとき $A$ の少なくとも一方が $-Z-SiR^2_b R^3_{3-b}$ で示される基である。)

(C) 熱伝導性充填剤

30～90体積%

(但し、(A) + (B) = 10～70体積%、(A) + (B) + (C) = 100体積%である。)

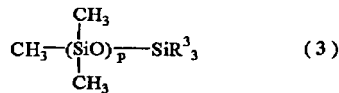
(D) 硬化剤

硬化に必要な量

を含有してなることを特徴とする熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 (B) 成分の加水分解性メチルポリシロキサンが、下記一般式(3)で表される片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサンである請求項1記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

## 【化2】



(式中、 $R^3$ は炭素原子数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、 $p$ は5～100の整数である。)

【請求項3】 硬化物の熱伝導率が1.5 W/mK以上である請求項1又は2記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項4】 硬化物の硬さがアスカーC硬度計で2～50の範囲である請求項1, 2又は3記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項5】 硬化剤が付加反応型硬化剤である請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱伝導性シリコーンゴム組成物。

【請求項6】 (A)～(C)成分を80℃以上の温度で熱処理してベース組成物を調製した後、前記ベース組成物を40℃以下まで冷却し、(D)成分を配合することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の熱

伝導性シリコーンゴム組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

- 30 【発明の属する技術分野】本発明は、熱伝導性充填剤を大量添加しても組成物の粘度上昇や可塑性上昇が小さく、柔軟性に富んだ優れた成形加工性を有する高熱伝導性のシリコーンゴム成形品を与え、放熱シート用材料等として有効に利用される熱伝導性シリコーンゴム組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

- 40 【従来の技術及び発明の属する技術分野】従来、パワートランジスタ、サイリスタ等の発熱性部品は、熱の発生により特性が低下するので、設置の際、ヒートシンクを取り付けて熱を放散したり、機器の金属製のシャーシに熱を逃がす対策が採られている。この時、電気絶縁性と熱伝導性を向上させるため、発熱性部品とヒートシンクの間にシリコーンゴムに熱伝導性充填剤を配合した放熱絶縁性シートが用いられる。

- 50 【0003】この放熱絶縁性材料としては、特開昭47-32400号公報にシリコーンゴム等の合成ゴム100重量部に酸化ベリリウム、酸化アルミニウム、水和酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を100～800重量部配合した絶縁性組成物が開示されている。

【0004】また、絶縁性を必要としない場所に用いられる放熱材料として、特開昭56-100849号公報には、付加硬化型シリコンゴムにシリカ及び銀、金、ケイ素等の熱伝導性粉末を60～500重量部配合した組成物が開示されている。

【0005】しかし、これらの熱伝導性材料は、いずれも熱伝導率が1.5W/mKより低く、また、熱伝導性を向上させるために熱伝導性充填剤を多量に高充填すると、液状シリコンゴム組成物の場合は流動性が低下し、ミラブルタイプのシリコンゴム組成物の場合は可塑性が増加して、いずれも成形加工性が非常に悪くなるという問題があった。

【0006】そこで、これを解決する方法として、特開平1-69661号公報には平均粒径5μm以下のアルミナ粒子10～30重量%と、残部が単一粒子の平均粒径10μm以上であり、かつカッチングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子からなるアルミナを充填する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が開示されている。また、特開平4-328163号公報には、平均重合度6,000～12,000のゴム状のオルガノポリシロキサンと平均重合度200～2,000のオイル状のオルガノポリシロキサンを併用したベースと球状酸化アルミニウム粉末500～1,200重量部からなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。

【0007】しかし、これらの方法を用いても、例えば酸化アルミニウム粉末を1,000重量部以上（酸化アルミニウムを70体積%以上）高充填化した場合、粒子の組み合わせ及びシリコンベースの粘度調整だけでは成形加工性の向上に限界があった。

【0008】一方、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、CD-ROMドライブ等の電子機器の高集積化が進み、装置内のLSI、CPU等の集積回路素子の発熱量が増加したため、従来の冷却方法では不十分な場合がある。特に、携帯用のノート型のパーソナルコンピューターの場合、機器内部の空間が狭いため大きなヒートシンクや冷却ファンを取り付けることができない。更に、これらの機器では、プリント基板上に集積回路素子が搭載されており、基板の材質に熱伝導性の悪いガラス補強エポキシ樹脂やポリイミド樹脂が用いられるので、従来のように放熱絶縁シートを介して基板に熱を逃がすことができない。

【0009】そこで、集積回路素子の近傍に自然冷却タイプ或いは強制冷却タイプの放熱部品を設置し、素子で発生した熱を放熱部品に伝える方式が用いられる。この方式で素子と放熱部品を直接接触させると、表面の凹凸のため熱の伝わりが悪くなり、更に放熱絶縁シートを介して取り付けても放熱絶縁シートの柔軟性がやや劣るため、熱膨張により素子と基板との間に応力がかかり破損する恐れがある。

【0010】また、各回路素子ごとに放熱部品を取り付

けようとする余分なスペースが必要となり、機器の小型化が難しくなるので、いくつかの素子をひとつの放熱部品に組み合わせて冷却する方式が採られることもある。

【0011】特にノート型のパーソナルコンピューターで用いられているBGAタイプのCPUは、高さが他の素子に比べて低く発熱量が大きいため、冷却方式を充分考慮する必要がある。

【0012】そこで、素子ごとに高さが異なることにより生じる種々の隙間を埋めることができる低硬度の高熱伝導性材が必要になる。このような課題に対して、熱伝導性に優れ、柔軟性があり、種々の隙間に対応できる熱伝導性シートが要望される。また、年々駆動周波数の高周波化に伴い、CPUの性能が向上して発熱量が増大するため、より高熱伝導性の材料が求められている。

【0013】この場合、特開平2-196453号公報には、シリコン樹脂に金属酸化物等の熱伝導性材料を混入したものを成形したシートで、取り扱いに必要な強度を持たせたシリコン樹脂層の上に柔らかく変形し易いシリコン層が積層されたシートが開示されている。

また、特開平7-266356号公報には、熱伝導性充填剤を含有し、アスカーC硬度が5～50であるシリコンゴム層と直径0.3mm以上の孔を有する多孔性補強材層を組み合わせた熱伝導性複合シートが開示されている。特開平8-238707号公報には、可とう性の三次元網状体又はフォーム体の骨格子表面を熱伝導性シリコンゴムで被覆したシートが開示されている。特開平9-1738号公報には、補強性を有したシート或いはクロスを内蔵し、少なくとも一方の面が粘着性を有してアスカーC硬度が5～50である厚さ0.4mm以下の熱伝導性複合シリコンシートが開示されている。特開平9-296114号公報には、付加反応型液状シリコンゴムと熱伝導性絶縁性セラミック粉末を含有し、その硬化物のアスカーC硬度が25以下で熱抵抗が3.0℃/W以下である放熱スぺーサーが開示されている。

【0014】しかしながら、このような低硬度の熱伝導性シートは、更に高熱伝導化するために熱伝導性充填剤を多量に配合しようとする、組成物の流動性が非常に悪くなり、成形加工が難しくなる問題が生じる。

【0015】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、熱伝導性充填剤を多量配合しても粘度上昇や可塑性上昇が小さく、優れた成形加工性を有し、かつ高熱伝導性のシリコンゴム成形品を与える熱伝導性シリコンゴム組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

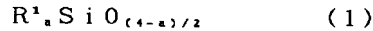
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記平均組成式(1)で表されるオルガノポリシロ

キサン（（A）成分）、下記一般式（2）で表される加水分解性基含有メチルポリシロキサン（（B）成分）、熱伝導性充填剤（（C）成分）、硬化剤（（D）成分）をそれぞれ特定量配合した場合、熱伝導性充填剤を多量配合しても粘度上昇や可塑性上昇が小さく、柔軟性に優れ、成形加工性に優れた非常に高熱伝導性のシリコンゴム成形品を与える熱伝導性シリコンゴム組成物を得ることができることを見出した。

【0017】また、（A）～（C）成分を80℃以上の温度で熱処理してベース組成物を調製した後、前記ベース組成物を40℃以下まで冷却し、（D）成分を配合することにより、上記熱伝導性シリコンゴム組成物を工業的に有利に製造できることを見出した。

【0018】この場合、本発明組成物は、ウェッターと\*

（I）（A）下記平均組成式（1）



（式中、R<sup>1</sup>は同一又は異種の非置換もしくは置換の1価炭化水素基、aは1.90～2.05の正数である。）

で表されるオルガノポリシロキサン

2～69.9体積%

（B）下記一般式（2）で表される加水分解性基含有メチルポリシロキサン

0.1～50体積%

（C）熱伝導性充填剤

30～90体積%

（但し、（A）+（B）=10～70体積%、（A）+（B）+（C）=100体積%である。）

（D）硬化剤

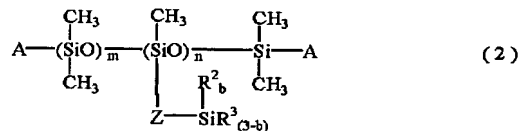
硬化に必要な量

を含有してなることを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物、

（II）（A）～（C）成分を80℃以上の温度で熱処理してベース組成物を調製した後、前記ベース組成物を40℃以下まで冷却し、（D）成分を配合することの特徴とする上記熱伝導性シリコンゴム組成物の製造方法を提供する。

【0020】

【化3】

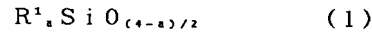


（式中、R<sup>2</sup>は炭素原子数1～4の1価炭化水素基、R<sup>3</sup>は炭素原子数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、Aはメチル基又は-Z-SiR<sup>2</sup><sub>3-b</sub>で示される基、Zは酸素原子又は炭素原子数2～10の2価炭化水素基である。また、bは0、1又は2、mは3～100の整数、nは0～50の整数で、かつ5≤m+n≤100であり、n=0のときAの少なくとも一方が-Z-SiR<sup>2</sup><sub>3-b</sub>で示される基である。）

【0021】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物において、（A）成分のオルガノポリシロキサンは下記平均組成式（1）で示されるものである。

\*して下記式（2）の加水分解性基含有メチルポリシロキサンを配合したことにより、ベース組成物の粘度や可塑性を効果的に低下させることができ、このため熱伝導性充填剤を30～90体積%と多量配合して高熱伝導化しても、液状タイプは低粘度で良好な流動性、ミラブルタイプは低可塑性を有し、機器や素子等の種々の隙間にも十分対応できる柔軟性、優れた成形加工性を有するものである。このように本発明組成物は、高熱伝導性で成形加工性に優れており、しかも液状タイプ、ミラブルタイプのいずれの形態にも調製でき、低硬化化も可能であることから、一般電源、電子機器、集積回路素子等の各種放熱シート用材料として幅広く有効に利用することができる。

【0019】従って、本発明は、



【0022】上記平均組成式（1）中、R<sup>1</sup>は同一又は異種の置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、特に炭素数が1～10のものが好ましく、例えばビニル基、アリル基等のアルケニル基、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、或いはこれらの水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などで置換されたハロゲン化炭化水素基等が例示される。aは1.90～2.05の正数である。

【0023】上記式（1）のオルガノポリシロキサンとしては、一般的にオルガノポリシロキサンの主鎖がジメチルシロキサン単位からなるもの、或いはこのオルガノポリシロキサンの主鎖にビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基などを導入したものが好ましい。ビニル基は0.01～10モル%、特に0.02～5モル%含有することが好ましい。

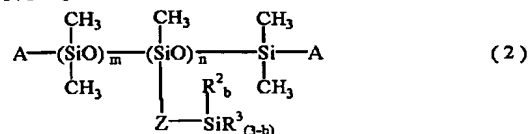
【0024】また、上記オルガノポリシロキサンとしては、分子鎖末端がトリオルガノシリル基又は水酸基で封鎖されたものが望ましく、このトリオルガノシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基などが例示される。

【0025】(A)成分のオルガノポリシロキサン重合度は、特に限定されないが、100~12,000、特に200~10,000の範囲が好適である。従って、(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、オイル状からゴム状のものまで種々の性状のものを用いることができ、本発明組成物は液状タイプ、ミラブルタイプのいずれにも調製できる。

【0026】(B)成分の加水分解性基含有メチルポリシロキサンは、下記一般式(2)で表される化合物である。

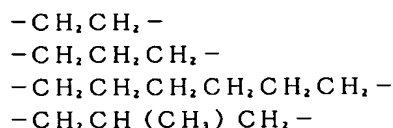
【0027】

【化4】



【0028】ここで、R<sup>2</sup>は炭素原子数1~4の1価の炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基などが挙げられる。R<sup>3</sup>は炭素原子数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、アセトキシ基等が挙げられる。Aはメチル基又は-Z-SiR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>で示される基である。

【0029】この場合、Zは酸素原子又は炭素原子数2~10の2価の炭化水素基であり、具体的には、酸素原子の他、アルキレン基等が挙げられる。2価のアルキレン基としては、下記の基などが例示される。

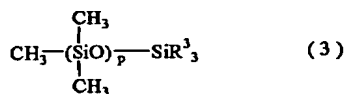


【0030】また、bは0、1又は2、好ましくは0、1、特に好ましくは0であり、mは3~100、好ましくは5~50の整数、nは0~50、好ましくは0~10の整数で、かつ5 ≤ m+n ≤ 100、好ましくは5 ≤ m+n ≤ 60である。m+nが5未満でもm+nが100を超えても組成物の粘度及び可塑性を低下させる効果が小さくなる。なお、n=0のときAの少なくとも一方が上記の-Z-SiR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>で示される基である。

【0031】この場合、本発明では、(B)成分が下記一般式(3)で表される片末端3官能の加水分解性基含有メチルポリシロキサンであることが好ましく、これにより組成物の粘度や可塑性の低下効果がより高くなる。

【0032】

【化5】

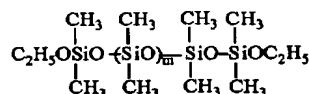
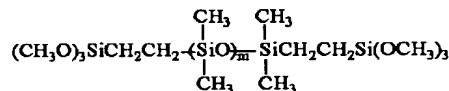
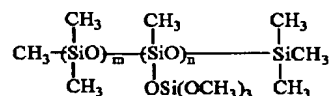
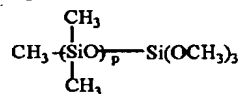


(但し、式中R<sup>3</sup>は前記と同様であり、pは5~100の整数である。)

【0033】このような(B)成分の加水分解性基含有メチルポリシロキサンの代表例として下記化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】

【化6】



【0035】(B)成分の加水分解性基含有メチルポリシロキサンの配合量は、0.1~50体積%、好ましくは0.5~30体積%である。配合量が少なすぎると組成物の粘度及び可塑性を低下させる効果が小さくなり、多すぎると効果が飽和し、かえって硬化後加水分解性基含有メチルポリシロキサンに悪影響を与える。

【0036】(C)成分の熱伝導性充填剤としては、熱伝導性を有する各種充填剤を使用することができ、各種無機粉末、金属粉末等が好適である。

【0037】熱伝導性充填剤として具体的には、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、グラファイト等の無機粉末、アルミニウム、銅、銀、ニッケル、鉄、ステンレス等の金属粉末などが例示される。なお、熱伝導性充填剤としては、上記無機粉末又は金属粉末の1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】本発明では、上記熱伝導性充填剤の中でも酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム及びグラファイトから選ばれる無機粉末、アルミニウム、銅、銀、ニッケル、鉄及びステンレスから選ばれる金属粉末が好適に使

用される。

【0039】上記熱伝導性充填剤は、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、特に $0.1\sim40\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると分散性が悪くなり、液状シリコーンゴムの場合、放置しておくとも熱伝導性充填剤が沈降してしまう場合がある。

【0040】なお、本発明では、平均粒径の大きい熱伝導性充填剤粉末（具体的には平均粒径 $5\sim40\mu\text{m}$ ）と平均粒径の小さい熱伝導性充填剤粉末（具体的には平均粒径 $0.1\sim3\mu\text{m}$ ）を最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わせることが好ましく、これによりより充填効率が向上して低粘度化及び高熱伝導化が可能になる。

【0041】また、熱伝導性充填剤の形状は、丸みを帯びた球状に近いものであることが好ましく、形状が丸みを帯びているものほど高充填した際の粘度の上昇を効果的に抑えることができる。

【0042】このような球状の熱伝導性充填剤としては、昭和電工株式会社製の球状アルミナA Sシリーズ、アドマテックス（株）製の高純度球状アルミナA Oシリーズ等が挙げられる。

【0043】（C）成分の熱伝導性充填剤の配合比率は、体積分率で（A）+（B）成分を $70\sim10$ 体積％、（C）成分を $30\sim90$ 体積％の範囲、好ましくは（A）+（B）成分を $60\sim15$ 体積％、（C）成分を $40\sim85$ 体積％の範囲とする。（C）成分の配合量が少なすぎると組成物の熱伝導性が不十分となり、多すぎると配合が難しくなり、組成物の粘度或いは可塑性が高くなって成形加工性が悪くなる。

【0044】（D）成分の硬化剤は、特に限定されるものではなく、シリコーンゴムの硬化に使用される公知の硬化剤の中から適宜選択することができる。硬化剤の具体例としては、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド、 $2,5$ -ジメチル- $2,5$ -ジ（ $t$ -ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド等のラジカル反応に使用される有機過酸化物、（A）成分のオルガノポリシロキサンがアルケニル基を有する場合は、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金族系触媒からなる付加反応型硬化剤等が挙げられる。

【0045】（D）成分の硬化剤としての有機過酸化物の添加量は、通常のシリコーンゴム組成物と同様とすることができ、具体的には（A）成分+（B）成分 $100$ 重量部に対して $0.1\sim10$ 重量部、特に $0.2\sim5$ 重量部である。

【0046】本発明では、特に熱伝導性シリコーンゴム成形品を低硬化化するには液状シリコーンゴム組成物に（D）成分の硬化剤として上記したような付加反応型硬化剤を用いることが最適である。この場合、架橋剤であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に直接結合している水素原子を2個以上含

んでいる直鎖状、分岐状又は環状の分子からなるものであり、 $25^{\circ}\text{C}$ における粘度が $1\sim1,000\text{cS}$ の範囲であることが好ましい。

【0047】オルガノハイドロジェンポリシロキサンの添加量は、（A）成分のオルガノポリシロキサンのアルケニル基1個に対してオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のSiH基が通常 $0.05\sim3$ 当量、特に $0.1\sim2$ 当量となる範囲が好適である。添加量が $0.05$ 当量より少ない場合には架橋密度が低くなりすぎ、硬化した組成物の硬度が低くなり成形及び取扱いが難しくなる。3当量より多い場合は硬化した組成物の硬度が高くなりすぎる。

【0048】また、白金族系触媒としては、公知の白金金属又は白金化合物が好ましく、その添加量は、白金族金属として $0.1\sim1,000\text{ppm}$ 、好ましくは $1\sim500\text{ppm}$ とすることができる。

【0049】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物には、その他の添加成分を必要に応じて添加することができる。任意添加成分としては、付加反応における組成物の硬化速度、保存安定性を調節する目的で、例えばメチルビニルシクロテトラシロキサン等のビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アセチレンアルコール及びそのシロキサン変性物などが挙げられる。

【0050】また、本発明の効果を損なわない程度の補強性シリカ、着色剤、酸化鉄、酸化セリウム等の耐熱性向上剤、接着助剤を添加しても良い。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0051】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物の製造方法としては、まず最初に（A）成分であるオルガノポリシロキサンと（C）成分である熱伝導性充填剤、（B）成分である加水分解性基含有メチルポリシロキサンをブラネタリミキサー、ニーダー、品川ミキサー等の混合機で混合し、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $120\sim200^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理してベース組成物を調製する。この場合、温度をかけなくても長時間混練りすれば組成物の低粘度化及び可塑性は可能であるが、製造工程の短縮化及び配合中の混合機への負荷の低減のために加熱により促進することが好ましい。

【0052】次に、得られたベース組成物を $40^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは室温まで冷却し、（D）成分である硬化剤を添加配合することが好ましく、これにより本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物を効率良く製造することができる。

【0053】本発明では、このようにして製造された熱伝導性シリコーンゴム組成物を硬化させることで熱伝導性シリコーンゴム成形品を得ることができる。この場合、成形方法としては、下記方法が例示され、液状タイプ、ミラブルタイプに応じた方法が採用される。



【0054】モールド成形：金型中に未硬化の組成物を仕込み、金型を締めてから熱プレス機により圧力と熱をかけ組成物を硬化させる。

射出成形：射出成形機上の加熱した金型の中にノズルから未硬化の組成物を射出して金型のキャビティ内に充填する。硬化後金型を開け、成形品を取り出す。

コーティング成形：コーティング装置に連続的にフィルム（例えばPET）を供給し、この上に未硬化の液状組成物をナイフコート等により一定の厚さに塗布してから加熱炉を通して液状組成物を硬化させる。

押し出し成形：押し出し機のダイスとニップルの組み合わせにより未硬化のミラブルタイプの組成物を任意のチューブ形状に成形してから、加熱炉を通して組成物を硬化させる。

カレンダー成形：カレンダーロールにより未硬化の組成物を一定の厚さに分出し、フィルム上に組成物を転写してから加熱炉を通して組成物を硬化させる。

【0055】本発明組成物の硬化条件は、成形方法に応じて適宜調整することが好ましいが、100～400℃で2秒～30分が好適である。

【0056】このように本発明組成物を硬化させて得られる成形品は、熱伝導率が1.5W/mK以上、特に2.0W/mK以上であることが望ましい。

【0057】また、本発明組成物の成形品は、アスカール硬度計を用いて測定したアスカール硬度が2～50、特に5～40の範囲であることが好適である。ここで、アスカール硬度とは、SRIS 0101（日本ゴム協会規格）及びJIS S 6050に基づき、スプリング式硬さ試験機アスカールC型を使用して厚さ6mmのシートを2枚重ねて測定した硬度である。硬度（アスカール硬度）が小さすぎるとゴム層の強度が乏しいため成形が難しくなり、量産性が悪くなる場合があり、硬度が大きすぎると硬くなり、発熱性部品との密着性が低下し、また部品形状への追従性が悪くなる場合がある。

【0058】更に、本発明組成物から得られる熱伝導性シリコーンゴムシートの内部にガラスクロス、ポリエステル、ナイロン等からなるクロス或いは不織布、ポリイミド、ナイロン、ポリエステル等からなる樹脂フィルム等を入れて補強しても良い。これによりシートの強度が向上すると共に、シートの伸びが抑制されるので、取扱い易くなり作業性が向上する。

【0059】

【発明の効果】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、熱伝導性充填剤を大量配合しても液状タイプでは粘度上昇が抑えられて流動性が維持され、ミラブルタイプでは可塑性上昇が抑えられるので、優れた成形加工性を有し、しかも熱伝導性充填剤の高充填化が可能であることから高熱伝導性を有する。よって、本発明組成物は、液状シリコーンゴムをベースとして使用すると、低硬化化も可能であり、コストの高い熱伝導性充填剤の窒化ホ

ウ素、窒化アルミニウム等を用いなくても高熱伝導性の成形品を得ることができる。

【0060】本発明の製造方法によれば、上記熱伝導性シリコーンゴム組成物を工業的に有利に製造することができる。

【0061】従って、本発明組成物は、一般の電源、電子機器等に用いられる放熱シート用材料及びパーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、CD-ROMドライブ等の電子機器のLSI、CPU等の集積回路素子の放熱に用いる低硬度熱伝導性シリコーンゴムシート用材料等として最適である。

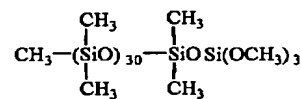
【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0063】【実施例1～3、比較例1】（A）成分として25℃における粘度が30,000cSのジメチルビニルシロキシ基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン（A-1）20重量部、25℃における粘度が600cSのジメチルビニルシロキシ基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン（A-2）60重量部、25℃における粘度が15,000cSで両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルビニルシロキサン単位0.7mol%、ジメチルシロキサン単位99.3mol%からなるオルガノポリシロキサン（A-3）10重量部、25℃における粘度が1,000cSの両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（A-4）を表1に示した添加量、（C）成分として平均粒径16μmの球状酸化アルミニウム粉末AS-30（商品名、昭和電工（株）製）640重量部、平均粒径3μmの酸化アルミニウム粉末AL-45-H（商品名、昭和電工（株）製）160重量部、及び（B）成分として下記の構造式で表される加水分解性基含有メチルポリシロキサン（C-1）を表1に示した量で添加し、プラネタリミキサーを用いて室温で10分間混練りした後、温度を150℃に昇温して加熱しながら30分間混練りし、得られたベース組成物（実施例1～3）の室温下（25℃）での粘度を測定した。

【0064】

【化7】



【0065】また、比較のため、加水分解性基含有メチルポリシロキサン（C-1）を添加しない以外は実施例1と同様な組成を同様な方法で配合し、同様に粘度を測定した。

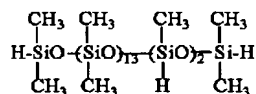
【0066】次に、各組成物を室温まで冷却後、（D）成分として塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（白金含

13

有量1%) 0.36重量部を均一に混合し、次いでエチニルシクロヘキサノール0.09重量部を添加混合し、更に25℃の粘度が18csの下記式で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン(SiH含有量0.0031mol/g)2.5重量部を均一に混合して液状タイプの低硬度熱伝導性シリコンゴム組成物を調製した。なお、このときのSiH基とビニル基の比は0.7であった。

【0067】

【化8】



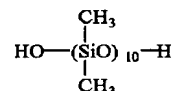
【0068】これらの低硬度熱伝導性シリコンゴム組成物\*

組成(重量部)	実施例			比較例
	1	2	3	
メチルシロキサン(A-1)	20	20	20	20
メチルシロキサン(A-2)	60	60	60	60
メチルシロキサン(A-3)	10	10	10	10
メチルシロキサン(A-4)	10	6	2	14
酸化アルミニウム	800	800	800	800
加水分解性基含有メチルシロキサン(C-1)	4	8	12	-
メチルシロキサン体積%	38.3	32.0	30.6	34.6
熱伝導性充填剤体積%	65.4	65.4	65.4	65.4
加水分解性基含有メチルシロキサン体積%	1.3	2.8	4.0	-
ベース配合後の粘度(P)	9,000	7,000	5,200	21,000
硬度(75°C)	20	18	17	27
熱伝導率(W/mK)	2.5	2.5	2.4	2.5

【0071】〔実施例4、比較例2〕(A)成分としてジメチルビニルシロキシ基で両末端封止したジメチルシロキサン単位からなる平均重合度8,000のジメチルポリシロキサン(A-5)80重量部、実施例1~3で使用したオルガノポリシロキサン(A-4)15重量部、(C)成分として平均粒径10μmの球状酸化アルミニウム粉末(アドマファインAO-41R、商品名、アドマテックス(株)製)1,200重量部、(B)成分として実施例1~3で使用した加水分解性基含有メチルポリシロキサン(C-1)5重量部、及び下記構造式で示されるα,ω-ジヒドロキシジメチルポリシロキサン5重量部をニーダーで混練りし、170℃で1時間の熱処理を行い、ベース組成物を得た。

【0072】

【化9】



\* 成物をモールド成形により150℃で10分間加熱して厚さ6mmのシートを作製し、アスカ-C硬度計で硬度を測定した。また、厚さ20mmのブロック体をモールド成形で作製し、熱伝導率計(商品名:Shotherm QTM迅速熱伝導率計、昭和電工(株)製)を使用して熱伝導率を測定した。これらの結果及び各成分の体積%を表1に示す。

【0069】表1の結果より、加水分解性基含有メチルポリシロキサンを含有する熱伝導性シリコンゴム組成物(実施例1~3)は、高熱伝導性である上、ベース組成配合後の粘度が低く、モールド成形及び射出成形が容易に実施できることが確認された。

【0070】

【表1】

【0073】また、比較のため、加水分解性基含有メチルポリシロキサン(C-1)を添加しない以外は実施例4と同様な組成及び調製方法で配合を行い、ベース組成物を得た。

【0074】それぞれのベース組成物を冷却後、可塑性の測定を下記方法で行った。

可塑性の測定方法:JIS K 6249に準じて平行板可塑性計(ウィリアムスブラストメーター)を用いて測定した。

【0075】更に、室温まで冷却した上記各ベース組成物に、(D)成分として2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサノール0.5重量部を二本ロールで添加し、ミラブルタイプの熱伝導性シリコン

ゴム組成物を得た。更に、得られた組成物を温度165℃、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>の条件でモールド成形した後、乾燥機で200℃、4時間熱処理して、硬度（デュロメータA）と熱伝導率測定用のサンプルを作成し、上記と同様の方法で測定した。結果を表2に示す。

【0076】表2の結果より、加水分解性基含有メチルポリシロキサンを添加していない比較例2は、可塑性が高く、二本ロールに巻きつき難く作業性が非常に悪いのに対して、本発明のミラブルタイプの熱伝導性シリコーンゴム組成物は、高熱伝導性で、かつ可塑性が低く、作業性に優れていることがわかった。

【0077】

【表2】

組成（重量部）	実施例4	比較例2
オルガノポリシロキサン(A-5)	80	80
オルガノポリシロキサン(A-4)	15	20
α, ω-ジヒドロキシジメチルポリシロキサン	5	5
球状酸化アルミニウム粉末	1,200	1,200
加水分解性基含有メチルポリシロキサン(C-1)	5	-
オルガノポリシロキサン体積%	24.8	26.1
熱伝導性充填剤体積%	78.9	78.9
加水分解性基含有メチルポリシロキサン体積%	1.3	-
可塑性(3分)	330	680
硬度(デュロメータA)	84	92
熱伝導率(W/mK)	3.8	8.7

\*

(体積%) オルガノポリシロキサン体積% : 29.6%

熱伝導性充填剤体積% : 64.5%

加水分解性基含有メチルポリシロキサン体積% : 5.9%

(特性) 粘度 : 12,000P

硬度(アスカ-C) : 45

熱伝導率 : 6.5W/mK

【0082】【実施例6】(A)成分として実施例4で

用いたオルガノポリシロキサン(A-5)85重量部、

(C)成分としてアダムファインAO-41Rを1,4

00重量部、酸化亜鉛粉末亜鉛華1号(商品名、三井金

属鉱業(株)製)300重量部、(B)成分として実施

例1~3で使用した加水分解性基含有メチルポリシロキ

サン(C-1)15重量部及びα, ω-ジヒドロキシジ

メチルポリシロキサン8重量部をニーダーで混練りし、

170℃で2時間の熱処理を行い、ベース組成物を得 ※

(体積%) オルガノポリシロキサン体積% : 18.3%

熱伝導性充填剤体積% : 78.8%

加水分解性基含有メチルポリシロキサン体積% : 2.9%

(特性) 可塑性(3分) : 390

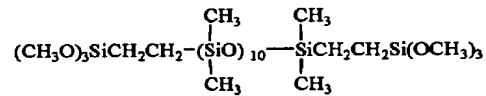
硬度(デュロメータA) : 88

熱伝導率 : 4.9W/mK

\*【0078】【実施例5】(A)成分として実施例1~3で用いたオルガノポリシロキサン(A-1)20重量部、オルガノポリシロキサン(A-2)60重量部、オルガノポリシロキサン(A-3)10重量部、オルガノポリシロキサン(A-4)10重量部、(C)成分として平均粒径15μmのアルミニウム粉末600重量部及び(B)成分として下記構造式で表される加水分解性基含有メチルポリシロキサン(C-2)20重量部をブラネタリミキサーを用いて室温で10分間混練りした後、温度を150℃に昇温して加熱しながら1時間混練りし、得られたベース組成物の粘度を実施例1~3と同様に測定した。

【0079】

【化10】



【0080】次に、ベース組成物を室温まで冷却後、実施例1~3と同組成で同様に(D)成分として塩化白金酸のビニルシロキサン錯体、エチニルシクロヘキサノール、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加し、均一に混合して液状タイプの低硬度熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0081】この組成物を硬化して硬度(アスカ-C)と熱伝導率を測定したところ、下記の結果が得られた。

\*

※た。

【0083】次に、実施例4と同組成で同様に、(D)成分として2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンを添加し、ミラブルタイプの熱伝導性シリコーンゴム組成物を得た。

【0084】得られた組成物について、実施例4と同様な方法で可塑性、硬さ及び熱伝導率を測定したところ、下記の結果が得られた。

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年3月8日(2000. 3. 8)

\*【補正内容】

【手続補正1】

【0070】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

\*

組成(重量部)	実施例			比較例
	1	2	3	1
メチルシロキサン(A-1)	20	20	20	20
メチルシロキサン(A-2)	60	60	60	60
メチルシロキサン(A-3)	10	10	10	10
メチルシロキサン(A-4)	10	6	2	14
酸化アルミニウム	800	800	800	800
加水分解性基含有メチルシロキサン(C-1)	4	8	12	-
メチルシロキサン体積%	38.8	32.0	30.6	34.6
熱伝導性充填剤体積%	65.4	65.4	65.4	65.4
加水分解性基含有メチルシロキサン体積%	1.3	2.6	4.0	-
ペ-ス配合後の粘度(P)	9,000	7,000	5,200	21,000
硬度(73-C)	20	18	17	27
熱伝導率(W/mK)	2.5	2.5	2.4	2.5

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 毅

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
 技術研究所内

(72)発明者 桜井 祐貴

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
 信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
 技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CP031 CP043 CP052 DA026  
 DA076 DA086 DA096 DA118  
 DC006 DE076 DE106 DE146  
 DJ006 DJ016 EK037 FD016  
 FD147 FD153 FD158 GQ00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**